| | |
|---|---|
| Title | 超伝導体の熱力学的性質へのNon magnetic localized Stateの影響 |
| Author(s) | 高中, 健二; 長島, 富太郎 |
| Citation | 物性研究 (1967), 8(1): 29-38 |
| Issue Date | 1967-04-20 |
| URL | http://hdl.handle.net/2433/86021 |
| Right | |
| Type | Departmental Bulletin Paper |
| Textversion | publisher |

# 超伝導体の熱力学的性質へのNon magnetic localized State の影響

高 中 健 二（東教大理・物）
長 島 富太郎（ 〃 ）

（3月22日受理）

純粋な超伝導体に局在電子（以下d電子とよぶ）を持つたnon-magneticな不純物を入れると、伝導電子の共鳴散乱のために遷移温度が下がることを、Zuckermannは示した。[1)] 彼は、d電子間のクーロン相互作用の超伝導への影響は考慮に入れなかつたが、その後、それの遷移温度におよぼす影響が、2，3の人によつて計算され、[2-4)]実験との比較もなされている。[3)]しかし、まだ、超伝導体のいろいろな性質についての計算は、なされていない。ここでは、まず最初の試みとして、*、上のような超伝導体の熱力学的性質、とくに$T\sim 0$での比熱と$T_c$における比熱のとび、又上記の温度領域における臨界磁場を求める。

以下、§1でorder parameter $\Delta$ と renormalization factor Z を決めるself-consistent な式を作り、§2で熱力学的性質を調べる。

## §1 Self-consistent equations

系のHamiltonianは次のものである。

$$
\begin{aligned}
H = & \sum_{k,\sigma} \epsilon_k C^+_{k\sigma} C_{k\sigma} + \sum_{j,\sigma} E b^+_{j\sigma} b_{j\sigma} + U \sum_j b^+_{j\uparrow} b^+_{j\downarrow} b_{j\downarrow} b_{j\uparrow} \\
& + \sum_{k,j,\sigma} [V_k e^{ik\cdot R_j} C^+_{k\sigma} b_{j\sigma} + C.C.] - g \sum_{k,k'} C^+_{k\uparrow} C^+_{-k\downarrow} C_{-k'\downarrow} C_{k'\uparrow}
\end{aligned}
\tag{1.1}
$$

---

*最近Zuckermann達から$T\simeq T_c$での同種の計算結果についてのletterのpreprintが筆者らのところに送られてきたので、最後にそれについてもふれることにする。[5)]

$C_{k\sigma}$, $C^+_{k\sigma}$ は momentum k, spin $\sigma$ のS電子の annihilation, creation operator であり、$b_\sigma$, $b^+_\sigma$ は d 電子のそれである。

Nambu formalism でS電子に対する thermal green 関数を作る。green 関数の定義は

$$\mathscr{G}_S(kk':t_1 t_2) = -\mathrm{Tr}\, e^{\frac{\Omega-\mathscr{H}}{\kappa T}} T\left(\Psi_k(t_1)\Psi^+_{k'}(t_2)\right)$$

$$\Psi_k(t) = \begin{pmatrix} C_{k\uparrow}(t) \\ C^+_{-k\downarrow} \end{pmatrix} \quad \Psi^+_k = \left(C^+_{k\uparrow}(t),\ C_{-k\downarrow}(t)\right)$$

であつて、$\Omega$ は熱力学ポテンシャル、$\mathscr{H}=H-\mu N$ で $\mu$, N は chemical ポテンシャル、全粒子数である。又 T は imaginary time ordering operator である。以後 Boltzman 定数 $\kappa=1$ とする。$\mathscr{G}_S$ の運動方程式を作り、impurity の位置について平均すると $\mathscr{G}_S(kk', t_1 t_2) = \delta_{kk'}\mathscr{G}_S(k, t_1 t_2)$ となりそのフーリエ成分を求めると

$$\mathscr{G}_S(k, i\omega_n) = \frac{1}{i\omega_n - \epsilon_k \tau_3 - \Sigma_S}$$

となる。$\omega_n = (2n+1)\pi T$ で、$\Sigma_S$ はS電子の self-energy part である。d 電子に対しても同様にして

$$\mathscr{G}_d(\omega_n) = \frac{1}{i\omega_n - \overline{E}\tau_3 - \Sigma_d}$$

である。$\Sigma_d$ は d 電子の self energy part である。この $\Sigma_S$, $\Sigma_d$ は次の式で与えられるものをとる。

$$\begin{aligned} \Sigma_S &= N_c |V_k|^2 \tau_3 \mathscr{G}_d \tau_3 + g T \sum_{\omega_n', k'} \left[\tau_3 \mathscr{G}_S(k'\omega_n')\tau_3\right]_{oD} \\ \Sigma_d &= \sum_{k'} |V_{k'}|^2 \tau_3 \mathscr{G}_S(k'\omega_n')\tau_3 - UT \sum_{\omega_n'} \left[\tau_3 \mathscr{G}_d(\omega_n')\tau_3\right]_{oD} \end{aligned} \qquad (1 \cdot 3)$$

oD はマトリックスの off diagonal part を意味し、$\tau_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$, $N_i$ は単位体積中の不純物の数である。$\overline{E}$ は Hartree-Fack 近似で計算した d 電

子の energy

$$\overline{E}_\sigma = E + U \langle n_{d-\sigma} \rangle$$

であつて、$\Sigma_d$ の diagonal part の一部をくりこんだ。nonmagnetic な場合だけを考えるので $\overline{E}_\uparrow = \overline{E}_\downarrow = \overline{E}$ とする。

$\Sigma_s$，$\Sigma_d$ を次のように仮定する。

$$\begin{aligned}\Sigma_s &= (1 - Z_s(\omega_n))\, i\omega_n - Z_s(\omega_n)\Delta_s(\omega_n)\tau_1 \\ \Sigma_d &= (1 - Z_d(\omega_n))\, i\omega_n - Z_d(\omega_n)\Delta_d(\omega_n)\tau_1\end{aligned} \tag{1.4}$$

(1.2) (1.4) を (1.3) に代入すれば $Z_s$, $Z_d$, $\Delta_s$, $\Delta_d$ に対する方程式が得られる。

$$Z_s = 1 + N_i V^2 \frac{Z_d}{A_n}$$

$$Z_d = 1 + \frac{1}{\sqrt{\omega_n^2 + \Delta_s^2(\omega_n)}}$$

$$Z_s \Delta_s = N_i V^2 \frac{Z_d \Delta_d}{A_n} + \pi N(0) g T \sum_{\omega_{n'}} \frac{\Delta_s(\omega_{n'})}{\sqrt{\omega_{n'}^2 + \Delta_s^2(\omega_{n'})}}$$

$$Z_d \Delta_d = \frac{\Gamma \Delta_s}{\sqrt{\omega_n^2 + \Delta_s^2}} - UT \sum_{\omega_{n'}} \frac{Z_d(\omega_{n'})\Delta(\omega_{n'})}{A_{n'}}$$

ここで $A_n = Z_d(\omega_{n'})(\omega_n^2 + \Delta_d^2(\omega_n) + \overline{E}^2$, $V^2$ は $V_k^2$ の k の方向に関して平均したもので、簡単のため k 依存性を落した。$\Gamma = \pi N(0) V^2$ は d-level の巾であり、N(0) は S 電子の Fermi 面での状態密度である。

## § 2　熱力学的性質

熱力学的性質をみるため熱力学的ポテンシャルを計算する。超伝導状態－normal 状態の差を直接に作りだすものは S 電子間の pairing interaction だけであるから、熱力学ポテンシャル $\Omega$ を pairing interaction $g$ で微分して成立する関係式を使う。[6]

$$\frac{\partial(\Omega_s-\Omega_n)}{\partial g}=-\left|T\sum_{\omega_n}\int g^s_{12}(\omega_n p)\,d^3p\right|^2 \tag{2・1}$$

s,nは超伝導状態、normal 状態を表わし、$g^s_{12}$ はS電子 green 関数の(1.2)成分である。(1-2)，(1-4)を使えば

$$T\sum_{\omega_n}\int g^s_{12}(\omega_n p)\,d^3p=\pi N(0)T\sum_{\omega_n}\frac{\Delta_s}{\sqrt{\omega_n^2+\Delta_s^2}}$$

となる。

(2・1)の左辺 $(\Omega_s-\Omega_n)$ は $(\mu_s-\mu_n)/\mu_n$ を無視した近似で $(F_s-F_n)$ としてよい。[7)]

ここで、次の量を導入する。

$$\delta_s=\pi N(0)\,gT\sum_{\omega_n}\frac{\Delta_s(\omega_n)}{\sqrt{\omega_n^2+\Delta_s^2(\omega_n)}} \tag{2・2}$$

$$\delta_d=-UT\sum_{\omega_n}\frac{Z_d(\omega_n)\Delta_d(\omega_n)}{A(\omega_n)} \tag{2・3}$$

そうすると、(2・1)は

$$F_s-F_n=\int_0^{\delta_s}\delta_s^2\frac{d}{d\delta_s}\left(\frac{1}{g}\right)d\delta_s \tag{2・1$'$}$$

とかける。

一方 (2・2)，(2・3)，(1・5)を使うと $\Delta_s(\omega_n)$，$\Delta_d(\omega_n)$ は次の様に書ける。

$$\Delta_s(\omega_n)=\delta_s-\frac{N_i V^2}{A(\omega_n)}(\delta_s-\delta_d) \tag{2・4}$$

$$\Delta_d(\omega_n)=\delta_d+\frac{\Gamma}{\sqrt{\omega_n^2+\Delta_s^2(\omega_n)}}\cdot\frac{\delta_s-\delta_d}{Z_d(\omega_n)} \tag{2・5}$$

不純物の濃度は小さいとして$N_i$ の高次の項は無視した。以下 $T\sim 0$ と $T\sim T_c$ と分けて考える。

1) $T\sim 0$

$\Gamma \gg \delta_s$, $\delta_d \gg \pi T$ であるから (2.2)の分母にある $\Delta_s(\omega_n)$ の $\omega_n$ 依存性を無視すると、(2.2)と(2.4)とから

$$\delta_s = \pi N(0) g T \sum_{\omega_n} \frac{1}{\sqrt{\omega_n^2+\delta^2}} \left(\delta_s - \frac{N_i V^2}{A(\omega_n)} (\delta_s - \delta_d)\right) \tag{2.6}$$

となる。ここで $\delta$ は

$$\delta = \delta_s - \frac{N_i V^2}{\Gamma^2 + \bar{E}^2} (\delta_s - \delta_d) = \delta_s - \frac{N_i \rho_d}{N(0)} (\delta_s - \delta_d) \tag{2.7}$$

である。$\rho_d = \dfrac{\Gamma}{\pi(\Gamma^2 + \bar{E}^2)}$ は Fermi 面での d 電子の状態密度である。

(2.3), (2.6), (2.7)は次のように書ける。

$$\delta_d = -t(\delta) \cdot \delta \tag{2.8}$$

$$\delta_s = \left(1 + \frac{N_i \rho_d}{N(0)} (1 + t(\delta))\right) \delta \tag{2.9}$$

$$1 = \pi N(0) g \left(P(\delta) - N_i V^2 (1 + t(\delta)) Q(\delta)\right) \tag{2.10}$$

ここで、

$$t(\delta) = \frac{U\Gamma Q(\delta)}{1 + UF}, \quad F = T \sum_{\omega_n} \frac{1}{A(\omega_n)}$$

$$P(\delta) = T \sum_{|\omega_n| < \omega_D} \frac{1}{\sqrt{\omega_n^2+\delta^2}}, \quad Q(\delta) = T \sum_{\omega} \frac{1}{A(\omega_n)\sqrt{\omega_n^2+\delta^2}} \tag{2.11}$$

と置いた。$P(\delta)$ の $\omega_n$ についての和は発散するから Debye 振動数 $\omega_D$ の cut-off を導入した。

$\Gamma \gg \delta$, $\pi T$ であるから、F. P. Q. は各々次のようになる。

$$F = \frac{1}{\pi \bar{E}} \tan^{-1} \frac{\bar{E}}{\Gamma}.$$

$$P(\delta) = \frac{1}{\pi} \left(\ell n \frac{2\omega_D}{\delta} + 2 \sum_{n=1} (-)^n K_0 \left(\frac{n\delta}{T}\right)\right) \tag{2.11'}$$

$$Q(\delta)=\frac{1}{\pi(\Gamma^2+\bar{E}^2)}\left(\ell n\frac{2\sqrt{\Gamma^2+\bar{E}^2}}{\delta}-\frac{\Gamma}{\bar{E}}\tan^{-1}\frac{\bar{E}}{\Gamma}+2\sum_{n=1}(-)^n K_d\frac{n\delta}{T}\right)$$

$K_0(x)$ は 0 次の Bessel 関数である。

(2・10)は(2・11′)を用いると

$$\delta(T)=\delta_0-\left[1-\frac{N_i\rho_d}{N(0)}\left(1+\frac{2U\Gamma Q_0}{1+UF}\right)\right]\sqrt{2\pi\delta_0 T}\left(1-\frac{T}{8\delta_0}\right)e^{-\frac{\delta_0}{T}}$$

$$\delta_0=\delta_{00}\left[1-\frac{N_i\rho_d}{N(0)}(1+t_0)\left(\ell n\frac{2\sqrt{\Gamma^2+\bar{E}^2}}{\delta_{00}}-\frac{\Gamma}{\bar{E}}\tan^{-1}\frac{\bar{E}}{\Gamma}\right)\right] \qquad (2.12)$$

となる。$t_0$, $Q_0$, $\delta_0$ は $T=0$ における値であり、$\delta_{00}$ は純粋超伝導体の $T=0$ での gap, $2\omega_D e^{-\frac{1}{N(0)g}}$ である。(2・12)から不純物があることにより order parameter は純粋な超伝導体のそれより小さくなつていることが判る。

(2・10)から $1/g$ を作つて (2・1′)に代入し、$\delta_S$ から $\delta$ に変数を変換して積分を行い、(2・12)を使えば

$$F_S-F_n=-(N(0)+N_i\rho_d)\left\{\frac{\delta_0^2}{2}-\frac{(\pi T)^2}{3}+\sqrt{2\pi\delta_0^3 T}\,e^{-\frac{\delta_0}{T}}\left(\frac{T}{\delta_0}+\frac{N_i\rho_d}{N(0)}\left(1+\frac{2U\Gamma Q}{1+UF}\right)\left(1-\frac{T}{8\delta_0}\right)\right)\right\} \qquad (2.13)$$

となる。右辺{ }の才 2 項は normal 状態からの寄与で、比熱の T linear の係数 $\gamma$ が pure metal の係数 $\gamma_0=\frac{2\pi^2}{3}N(0)$ から $\gamma=\gamma_0\left(1+\frac{N_i\rho_d}{N(0)}\right)$ に変化していることを示している。

(2・13)の free energy より臨界磁場は

$$\frac{H_c^2}{8\pi}=(N(0)+N_i\rho_d)\left(\frac{\delta_0^2}{2}-\frac{(\pi T)^2}{3}\right) \qquad (2.14)$$

比熱は

$$C_S=(N(0)+N_i\rho_d)\sqrt{\frac{2\pi\delta_0^5}{T^3}}\,e^{-\frac{\delta_0}{T}}\left\{1+\frac{\delta_0}{T}\frac{N_i\rho_d}{N(0)}\left(1+\frac{2U\Gamma Q}{1+UF}\right)\left(1-\frac{T}{8\delta_0}\right)\right\} \qquad (2.15)$$

と求められる。(2・14)，(2・15)を純粋な超伝導体の臨界磁場、比熱と比較すると、状態密度は $N(0) \to (N(0)+N_i\rho_d)$，order parameter は $\delta_{00} \to \delta_0$ と変化している。さらに(2・15)の{ }の才2項が才1項より大きくなり温度依存性が少し変化する。

2) $T \sim T_c$

遷移温度の近傍では超伝導状態に特有な量 $\Delta_s(\omega)$，$\Delta_d(\omega)$ したがつて $\delta_s$，$\delta_d$ は小さいので(2・4)，(2・5)を $\delta_s$，$\delta_d$ で展開することができる。$\delta_s$，$\delta_d$ の3次の項まで求めると、

$$\delta_s = \pi N(0) g \{ p' \delta_s - N_i V^2 Q' (\delta_s - \delta_d) + \frac{7\zeta(3)}{4\pi^3 T^2} [ -\frac{\delta_s^3}{2} + \frac{3N_i \rho_d}{2N(0)} \delta_s^2 (\delta_s - \delta_d) ] \} \tag{2・4'}$$

$$\delta_d = -U \{ \delta_d F + \Gamma Q' \delta_s - \frac{7\zeta(3) \Gamma \delta_s^3}{8\pi^3 T^2} \} \tag{2・5'}$$

となり、これから $\delta_d$ を消去して $\delta_s$ に対する式を作ると

$$1 = \pi N(0) g \{ p' - N_i V^2 Q' (1+t') + \frac{7\zeta(3) \delta_s^2}{4\pi^3 T^2} ( -\frac{1}{2} + \frac{N_i \rho_d}{N(0)} (2t' + \frac{3}{2})) \} \tag{2・16}$$

となる。$p'$, $Q'$, $t'$ は(2・11)で $\delta = 0$ としたものである。$\Gamma \gg \pi T$ では

$$Q' = \frac{1}{\pi(\Gamma^2 + \bar{E}^2)} \{ \ell n \frac{2\gamma\sqrt{\Gamma^2 + \bar{E}^2}}{\pi T} - \frac{\Gamma}{\bar{E}} \tan^{-1} \frac{\bar{E}}{\Gamma} \}$$

である。

(2・16)で $\delta_s = 0$ とすれば遷移温度 $T_c$ が求められる。[2,3]

$$\frac{T_{c0} - T_c}{T_{c0}} = \frac{N_i \Gamma Q'}{N(0)} (1 + t') \tag{2・17}$$

$T_{c0}$ は純粋な超伝導体の遷移温度である。又(2・16)から $\delta_s$ は

$$\delta_s = \pi T_c \sqrt{\frac{8}{7\zeta(3)}} (1 + \frac{N_i \rho_d}{N(0)} (1 + t')) \sqrt{1 - \frac{T}{T_c}} \tag{2・18}$$

となる。(2・17)と(2・18)から $T_c$ でのorder parameter の slopeは純粋なときのそれ ($T_{c0}$で) と比べると、小さくなつていることが判る。

(2・16)から $1/g$ を作り (2・1')に代入し、(2・18)を使えば

$$F_s - F_n = -\frac{4(\pi T_c)^2}{7\zeta(3)}(N(0)+N_i\rho_d)(1-\frac{T}{T_c})^2 = -\frac{H_c^2}{8\pi} \qquad (2\cdot19)$$

となつて、臨界磁場が求まる。又 $T_c$ での比熱のとびは

$$\varDelta C = \frac{8\pi^2 T_c}{7\zeta(3)}(N(0)+N_i\rho_d) \qquad (2\cdot20)$$

すなわち

$$\frac{\varDelta C}{\gamma T} = 1\cdot43$$

となつて、状態密度の変化を考慮に入れればＢＣＳの関係がそのまま成立する。

Zuckermann 達のLetter には計算の詳細な点は書いてないけれども、$\bar{E}=0$として、彼等の結果は我々のnotation で臨界磁場が

$$\frac{H_c^2}{8\pi} = \frac{4(\pi T_c)^2}{7\zeta(3)}(1+\frac{N_i\rho_d}{N(0)}\Phi(T))(1-\frac{T}{T_c})^2 \qquad (2\cdot21)$$

であり、比熱のとびは

$$\varDelta C = \frac{8\pi^2 T_c}{7\zeta(3)}(N(0)+N_i\rho_d\Phi(T)) \qquad (2\cdot22)$$

である。ここで

$$\Phi(T) = 1 + \frac{U}{2\pi(1+U/\pi\Gamma)}\{\ell n\frac{\Gamma}{2\pi T}+\gamma-2\} \qquad (2\cdot23)$$

である。しかし、彼等は (2・4') (2・5') を作るとき $\delta_s$, $\delta_d$ の３次までを正確に求めてないように思われる。

なお、物性研の大塚、青木両氏によれば、正しいのは我々の結果 (2・19) − (2・20)であるか、Zuckermann らの結果 (2・21) − (2・23)であるかを実験的

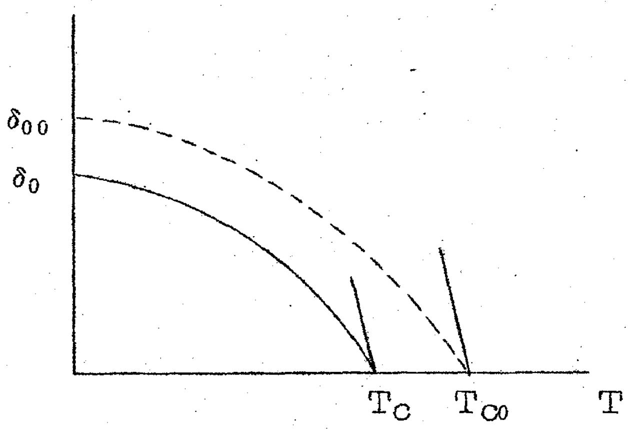
に確かめることは現在の実験精度では無理である、とのことである。

## § まとめ

純粋な超伝導体と比較すると

1) $T\sim 0$ での free energy (2.13)，$T\sim T_c$ での臨界磁場 (2.19)，比熱 (2.20)から、S電子の状態密度N(0) が不純物の存在により、effective に $(N(0)+N_i\rho_d)$と変化することが、判る。これを考慮すれば、BCSの $\Delta C/\gamma T_c=1.43$ は成立する。そして、$T_c$ の近辺では、臨界磁場、比熱にクーロン相互作用の効果はない。

2) (2.12)，(2.18)とから order parameter は図のようになる。$T\sim T_c$ での slope は純粋なときにくらべて小さくなる。実線は、不純物を含む超伝導体の order parameter，点線は純粋なときのそれである。




3) $T\simeq 0$ での比熱は、$T\to 0$ とすれば (2.15)の { } の才2項が才1項より大きくなり、温度依存性が少し変化する。

この計算を始めるにあたつて、いろいろと示唆を与えてくださつた宗田敏夫先生と、たえず御教導くださつた高野文彦先生に感謝します。また、実験面から、いろいろと検討してくださつた東京大学物性研究所の大塚泰一郎、青木亮三両先生にも、感謝の意を表します。

## 文　献


1) M. J. Zuckermann, Phys. Rev. 140 (1965) A899
2) K. Takanaka, F. Takano, Prog. Theor. Phys. 36 (1966) 1080
3) C. F. Ratto, A. Blandin, Phys. Rev. (to be published)
4) T. Nagashima, T. Soda, Prog. Theor. Phys. 36 (1966) 1299

5) M. Kimi, M. J. Zuckermann (preprint)

6) A. A. Abrikosov, L. P. Gorkov, I. E. Dzyaloshinski, Methods of Quantum Field Theory in Statistical Physics §36,1

7) T. Soda, Y. Wada, Prog. Theor. Phys. 36 (1966) 1111